

FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

Patent number: JP7109317
Publication date: 1995-04-25
Inventor: TAKAAI TOSHIO; KINOSHITA HIROBUMI; YAMAGUCHI KOICHI; MATSUDA TAKASHI
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- **international:** C08F216/14; C08F20/24; C08F30/08; C09D5/00; C09D129/10
- **european:**
Application number: JP19930281885 19931014
Priority number(s): JP19930281885 19931014

Abstract of JP7109317

PURPOSE: To obtain a fluorine-containing copolymer, having excellent adhesion to various substrates without impairing excellent surface characteristics, capable of forming a coating film having durability and useful as various water or oil repellents, mold release agents, treating agents for artificial soil, protecting agents for outer walls of buildings, etc., and various industrial materials. **CONSTITUTION:** This fluorine-containing copolymer comprises a monomer mixture of (1) 50-99.9 pts.wt. polyfluoroalkylvinyl monomer with (2) 0.1-1.9 pts.wt. silicone-based vinyl monomer having at least one hydrolyzable group bound to silicon atom in the molecule and (3) 0-49.0 pts.wt. vinyl monomer copolymerizable with the component (1). The polyfluoroalkylvinyl monomer is, e.g. an acrylic or a methacrylic ester containing a fluoroalkyl group.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-109317

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 216/14	M K Z			
20/24	M M T			
30/08	M N U			
// C 0 9 D 5/00	P P G			
	P S D			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-281885	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月14日	(72) 発明者	鷹合 俊雄 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	木下 博文 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 ▲高▼野 俊彦 (外1名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体

(57) 【要約】

【目的】 優れた表面特性を阻害することなく、各種基材に対し優れた密着性を持つ、耐久性の有るコーティング膜を形成することができ、各種鍍水、撥油剤や離型剤、人工土壌用処理剤、建物の外壁保護剤等、各種工業材料として有用な含フッ素共重合体を提供する。

【構成】 含フッ素共重合体は、(1) 50.0～99.9重量部のポリフルオロアルキルビニル単量体、(2) 0.1～1.9重量部の、分子中に少なくとも1個のケイ素原子に結合した加水分解可能な基を含有するシリコン系ビニル単量体、(3) 0～49.0重量部の、前記(1)成分と共重合可能なビニル系単量体、の単量体混合物からなる。前記ポリフルオロアルキルビニル単量体は、例えばフルオロアルキル基含有アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記単量体混合物からなる含フッ素共重合体。

(1) 50.0～99.9重量部のポリフルオロアルキルビニル単量体

(2) 0.1～1.9重量部の、分子中に少なくとも1個のケイ素原子に結合した加水分解可能な基を含有するシリコン系ビニル単量体

(3) 0～49.0重量部の、前記(1)成分と共重合可能なビニル系単量体

【請求項2】 前記ポリフルオロアルキルビニル単量体が、フルオロアルキル基含有アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである請求項1記載の含フッ素共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、含フッ素共重合体に関する。さらに詳しくは、各種基材に対する密着性に優れ、耐久性のある撥水・撥油性、非粘着性、耐薬品性等の優れた表面特性を示す含フッ素共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素原子含有共重合体系の樹脂は、フッ素化合物特有の低表面エネルギーを生かし、繊維用撥水・撥油剤、離型剤、建物の外壁保護剤、光学材料など特殊な工業材料として有用とされているが、かかる低表面エネルギーゆえに各種基材に対する密着性には乏しく、耐久性、耐摩耗性を有するポリマーを得るのは困難であった。

【0003】 そのため、通常、基材に対する密着性付与に有効とされているヒドロキシ基、カルボキシ基などを含有するビニル単量体、例えば2-エチルヒドロキシアクリレート、アクリル酸など、または無水マレイン酸を共重合させた樹脂なども提案されているが、満足し得るものではなかった。

【0004】 そこで本発明は、優れた表面特性を阻害することなく、各種基材に対し優れた密着性を持つ、耐久性の有るコーティング膜を形成することができ、各種撥水、撥油剤や離型剤、人工土壌用処理剤、建物の外壁保護剤等、各種工業材料として有用な含フッ素共重合体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、特に密着耐久性に優れた含フッ素共重合体について種々検討した結果、ポリフルオロアルキルビニル単量体にケイ素原子に結合した加水分解可能な基を含有するシリコン系ビニル単量体、例えば加水分解性基を含有するビニルシラン、ビニロキシシラン、アクリルシランなどを共重合させたものが、ガラス、繊維、砂、セラミック、紙、プラスチック、金属などの基材と容易にかつ強固に密着し、この硬化した樹脂表面はフッ素化合物特有の撥水・撥油

性、非粘着性を示すということを見出し、本発明を完成させた。

【0006】 すなわち本発明は、下記単量体混合物からなる含フッ素共重合体を提供する。

(1) 50.0～99.9重量部のポリフルオロアルキルビニル単量体

(2) 0.1～1.9重量部の分子中に少なくとも1個のケイ素原子に結合した加水分解可能な基を含有するシリコン系ビニル単量体

(3) 0～49.0重量部の前記(1)成分と共重合可能なビニル系単量体

【0007】 前記ポリフルオロアルキルビニル単量体は、例えばフルオロアルキル基含有アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。

【0008】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の組成物を構成する前記(1)成分は、ポリフルオロアルキル基を含有するビニル系単量体であり、このフルオロアルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などのアルキル基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換した基であればよい。

【0009】 このような基を含有するビニル系単量体としては、次式 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))$ 、 OC_2F_7 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))$ 、 OC_2F_7 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{OC}_2\text{F}_7$ で示されるような誘導体が例示される。

【0010】 前記ポリフルオロアルキルビニル単量体は、上記した化合物の2種以上の混合物であってもよい。また、このポリフルオロアルキルビニル単量体は、そのフッ素含有量が高い程目的とする表面特性効果もよくなるので、フッ素化アルキル基がブチル基以上のものとするのが好ましい。

【0011】 また、このポリフルオロアルキルビニル単量体の共重合体中における成分比は、それが50重量%以下では表面特性効果が充分でなくなり、99.9重量%以上では表面特性は期待できるが密着耐久性が低下してしまうので、50～99.9重量%の範囲とする必要がある。好ましくは、60～99.5重量%とされる。

【0012】 つぎに、前記(2)成分としてのシリコン系ビニル単量体は、前記(1)成分としてのフルオロ

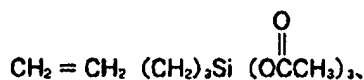
3

アルキル基含有ビニル単量体と共重合するためのビニル基とケイ素原子に結合した加水分解可能な基とを含有することが必須要件とされるものである。

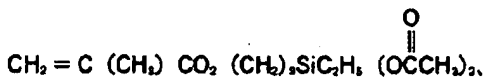
【0013】この加水分解可能な基としては、例えばアセトキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシロキシ基、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基等のケトオキシム基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、イソプロベニルオキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のアミノ基、ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基、N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基等のアミド基等を挙げることができるが、これらはこの加水分解性基自身がケイ素原子から外れて系外に飛散されるものでなければならぬので、電子的に安定なもの、立体障害性の大きいもの、加水分解後に高沸点物質を生成するものは避けるようにするのがよい。

【0014】従って、このシリコン系ビニル単量体としては、次式 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、

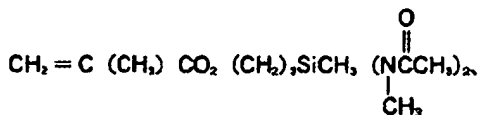
【化1】



【化2】

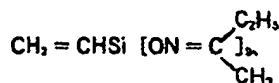


【化3】



$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_n\text{SiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_2)_m\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{SiC}_2\text{H}_5[\text{ON}(\text{CH}_2)_m\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、

【化4】



4

$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3(\text{OCCH}_3)_2$ 、

【化5】



$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_3(\text{OCCH}_3)_2$ 、

【化6】



$\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_2)_m\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、

で示されるもの、またはこれらの部分加水分解物などが例示される。

【0015】なお、このシリコン系ビニル単量体の共重合体中における成分比は、それが0.1重量%以下では得られる共重合体が十分な性能を示さず、1.9重量%を超えると架橋密度が高すぎてポリマーが脆くなり、重合反応中にゲル化するおそれもあるので、0.1~1.9重量%の範囲、より好ましくは0.5~1.5重量%とするのがよい。

【0016】つぎに、本発明の組成物を構成する共重合体の前記(3)成分としてのビニル単量体は、この共重合体の皮膜の強度、硬度、基材への密着性、耐汚染性などを調節する目的で添加される任意成分であり、これにはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、1-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどのアクリレート、メタクリレート類、γ-トリリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、γ-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのケイ素含有アクリレート、メタクリレート類、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族系ビニル化合物、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸と炭素数1~18の1価アルコールとのジエステル類、マレイン酸無水物、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらは共重合体中に4.9重量%までの成分比となるようにすればよい。

【0017】本発明の組成物の主要成分となる共重合体は、上記した(1)~(3)成分としての単量体をラジカル反応開始剤を用いて溶液重合などの公知の方法で共重合させることによって得ることができる。このラジカル反応開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシドなどが例示される。

5

【0018】また、この反応はフッ素化アクリレートの含有量が多いために、メタキシレンヘキサフロリド、エフトップEFL-102（商品名、トーケムプロダクツ社製）などのようなフッ素系溶剤、または酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などのような有機溶剤で行うのがよく、さらに場合によってはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級1価アルコールと前記溶剤との混合溶剤中、またはメルカプタン類などの連鎖移動剤の存在下で実施してもよい。

【0019】本発明の組成物は、通常は上記した共重合体の有機溶剤溶液として提供されるが、これにはテトラブトキシチタンなどのチタン化合物、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテートなどの錫化合物のような硬化触媒を添加してもよい。

【0020】本発明の共重合体は、ガラス、繊維、紙、プラスチック、金属などの基材と容易にかつ強固に密着して硬化膜を形成する。この硬化膜は、共重合体中にフッ素原子が含まれていることから優れた撥水・撥油性を示し、かつ非粘着性である。従って、繊維・紙用撥水撥油、防汚コート材、外壁用保護剤、剥離紙、金型用離型剤などとして使用することができるという有用性を示す。なお、この適用に当っては、これをそのままクリヤーなコーティング剤として使用しても、あるいは顔料などを添加して使用してもよい。

【0021】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。なお、実施例中の「部」とあるのは重量部を示す。

【0022】攪拌装置、不活性ガス導入口、還流冷却器及び温度計を取り付けた四ツ口フラスコに、メタキシレンヘキサフロリド23.5部及びアゾビスイソブチロニトリル0.5部とともに、次のA～Fの各式で表されるポ

6

リフルオロアルキルビニル単量体のいずれか一種又は二種と、次の(1)ビニルトリエトキシシラン（シラン1）又は(2)トリメトキシシラン（シラン2）と、任意成分として次のI～IVの各式で表されるビニル単量体のいずれかとをそれぞれ表1に示すような実施例1～7及び比較例1～7に対応する配合量で仕込み、窒素ガスを通気しながら60～70℃で5時間反応させ、ついでそのままの温度で15時間熟成した。

【0023】（ポリフルオロアルキルビニル単量体A～F）

A: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$,

B: $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$,

C: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_3$,

D: $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_3$,

E: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$,

F: $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$,

【0024】（シラン1、2）

(1) ビニルトリエトキシシラン

$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,

(2) トリメトキシシラン

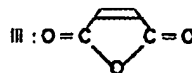
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,

【0025】（ビニル系単量体I～IV）

I: $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$,

II: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$,

【化7】



IV: $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

【0026】

【表1】

例No	ポリフルオロアルキル ビニル単量体						シラン		ビニル単量体				接触角 (度)			煮沸後の 硬化被膜
	A	B	C	D	E	F	1	2	I	II	III	IV	初期	pH4	pH10	pH4,10
実施例	1	99					1						115	111	110	変化なし
	2	99						1					114	118	114	"
	3		80					1		19			107	105	103	"
	4		80					0.5		19.5			98	95	99	"
	5	50		48.5				1.5					111	111	112	"
	6			70				1	29				101	103	100	"
	7				99			1					108	118	110	"
比較例	1	100											100	-	-	脱落
	2	70							30				105	-	-	"
	3				70				30				100	-	-	"
	4	50				45					5		106	-	-	"
	5	50							50				83	-	-	"
	6	70										30	89	-	-	"
	7					50	50						77	-	-	"

【0027】次に、この母液をメタキシレンヘキサフロ
リドで固型分1%となるように希釈し、これを基材とし
てのガラス板に塗布したのち、150℃で30分間熱処
理を行った。次に、このガラス板をpH4及びpH10
の標準緩衝液中で2時間煮沸し、水洗後、150℃で3
0分乾燥させる。次に、煮沸試験前と後のガラス板につ
いて、純水に対する接触角を測定した。その結果を表1
に示した。

【0028】表1から判るように、各実施例ともpH4
及びpH10の標準緩衝液中での煮沸後でも接触角がほ
とんど変わらず、硬化被膜にも変化がなかったが、比較

例はいずれも硬化被膜が脱落した。このように、実施例
の優位性が確認できた。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の含フッ素
共重合体は、加水分解性基含有シリコン系ビニル単量
体の導入により、優れた表面特性を阻害することなく、
各種基材に対し優れた密着性を持つ、耐久性の有るコー
ティング膜を形成する。従って、各種撥水、撥油剤や離
型剤、人工土壌用処理剤、建物の外壁保護剤等、各種工
業材料として有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C09D 129/10

識別記号

PFP

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

(72)発明者 山口 浩一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 松田 高至

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-109317

(43)Date of publication of application : 25.04.1995

(51)Int.Cl.

C08F216/14
C08F 20/24
C08F 30/08
// C09D 5/00
C09D 5/00
C09D129/10

(21)Application number : 05-281885

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1993

(72)Inventor : TAKAAI TOSHIO
KINOSHITA HIROBUMI
YAMAGUCHI KOICHI
MATSUDA TAKASHI

(54) FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorine-containing copolymer, having excellent adhesion to various substrates without impairing excellent surface characteristics, capable of forming a coating film having durability and useful as various water or oil repellents, mold release agents, treating agents for artificial soil, protecting agents for outer walls of buildings, etc., and various industrial materials.

CONSTITUTION: This fluorine-containing copolymer comprises a monomer mixture of (1) 50-99.9 pts.wt. polyfluoroalkylvinyl monomer with (2) 0.1-1.9 pts.wt. silicone-based vinyl monomer having at least one hydrolyzable group bound to silicon atom in the molecule and (3) 0-49.0 pts.wt. vinyl monomer copolymerizable with the component (1). The polyfluoroalkylvinyl monomer is, e.g. an acrylic or a methacrylic ester containing a fluoroalkyl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.02.2000

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a fluorine-containing copolymer. In more detail, it excels in the adhesion over various base materials, and is related with the fluorine-containing copolymer which shows the outstanding surface characteristics, such as durable hydrofuge and oil repellency, non-adhesiveness, and chemical resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the resin of a fluorine atom content copolymer system was made useful as special industrial ingredients, such as hydrofuge and an oil repellent agent for fiber, a release agent, an outer wall protective agent of a building, and an optical material, taking advantage of low surface energy peculiar to a fluorine compound, it was lacking in the adhesion over this low surface energy, therefore various base materials, and it was difficult resin to obtain the polymer which has endurance and abrasion resistance.

[0003] Therefore, although the resin to which copolymerization of the maleic anhydrides, such as the vinyl monomer containing the hydroxyl usually confirmed to the adhesion grant to a base material, a carboxyl group, etc., for example, 2-ethyl hydroxy acrylate, and an acrylic acid, was carried out was proposed, there was nothing what may be satisfied.

[0004] Then, without checking the outstanding surface characteristic, this invention can form the coating film with the adhesion which was excellent to various base materials with endurance, and aims at offering a fluorine-containing copolymer useful as various industrial ingredients, such as various water-repellent ** oil repellent agents, a release agent, a processing agent for artificial soil, and an outer wall protective agent of a building.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The result of having examined many things about the fluorine-containing copolymer especially this invention persons excelled [fluorine-containing copolymer] in adhesion endurance, The silicone system vinyl monomer which contains the radical which was combined with the silicon atom, and which can be hydrolyzed in the poly fluoro alkyl vinyl monomer, For example, the thing to which copolymerization of the vinylsilane containing a hydrolysis nature machine, a BINIROKI gardenia fruit run, the acrylic silane, etc. was carried out Sticking easily and firmly with base materials, such as glass, fiber, sand, a ceramic, paper, plastics, and a metal, this hardened resin front face completed a header and this invention for hydrofuge and oil repellency peculiar to a fluorine compound, and non-adhesiveness being shown.

[0006] That is, this invention offers the fluorine-containing copolymer which consists of following monomer mixture.

(1) The silicone system vinyl monomer (3) aforementioned (1) component of the 0 - 49.0 weight section which contains the radical which was combined with at least one silicon atom, and which can be hydrolyzed in the molecule of poly fluoro alkyl vinyl monomer (2) 0.1 of the 50.0 - 99.9 weight section - the 1.9 weight sections, and a copolymerizable vinyl system monomer [0007] Said poly fluoro alkyl vinyl monomer is for example, fluoro alkyl group content acrylic ester or methacrylic ester.

[0008] Hereafter, this invention is further explained to a detail. The aforementioned (1) component which constitutes the constituent of this invention is a vinyl system monomer containing the poly fluoro alkyl group, and this fluoro alkyl group should just be a radical which permuted a part or all of a hydrogen atom that was combined

with the carbon atom of alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, and an octyl radical, by the fluorine atom.

[0009] As a vinyl system monomer containing such a radical Degree type $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$, The compound shown by $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$, and $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$, moreover a degree type – $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$, $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, and $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{OC}_3\text{F}_7$ – $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$ A derivative as shown by $[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{OC}_3\text{F}_7$ and $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{OC}_3\text{F}_7$ is illustrated.

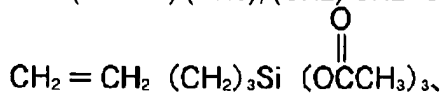
[0010] Said poly fluoro alkyl vinyl monomers may be two or more sorts of mixture of the above-mentioned compound. Moreover, since the surface-characteristic effectiveness made into the purpose also becomes good so that that fluorine content is high, as for this poly fluoro alkyl vinyl monomer, it is desirable that a fluorination alkyl group considers as the thing more than butyl.

[0011] Moreover, although the surface-characteristic effectiveness becomes less enough [the component ratio in the copolymer of this poly fluoro alkyl vinyl monomer / 50 or less % of the weight] as it and a surface characteristic can be expected at 99.9 % of the weight or more, since adhesion endurance falls, it is necessary to consider as 50 - 99.9% of the weight of the range. Preferably, it may be 60 - 99.5 % of the weight.

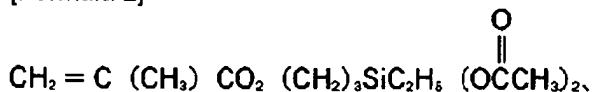
[0012] Next, let it be indispensable requirements to contain the radical which was combined with the vinyl group and silicon atom for copolymerizing the silicone system vinyl monomer as the aforementioned (2) component with the fluoro alkyl group content vinyl monomer as the aforementioned (1) component and which can be hydrolyzed.

[0013] As a radical in which this hydrolysis is possible, for example An acetoxyl radical, an octanoyloxy radical, Acyloxy radicals, such as a benzoyloxy radical, a dimethyl ketoxime radical, a methylethyl ketoxime radical, Ketoxime radicals, such as a diethyl ketoxime radical, a methoxy group, an ethoxy radical, Alkenyloxy radicals, such as alkoxy groups, such as a propoxy group, an isopropenyl oxy-radical, and a 1-ethyl-2-methylvinyl oxy-radical, Amino groups, such as a dimethylamino radical, a diethylamino radical, a butylamino radical, and a cyclohexylamino radical, Although amide groups, such as aminoxy, such as dimethyl aminoxy and diethyl aminoxy, N-methyl acetamide radical, N-ethyl acetamide radical, and N-methyl benzamide radical, etc. can be mentioned Since this hydrolysis nature machine itself separates from these from a silicon atom and they disperse out of a system, a stable thing, the large thing of steric hindrance nature, and the thing that generates the quality of high boiling point material after hydrolysis are electronically good to make it avoid.

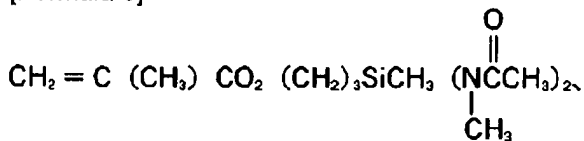
[0014] therefore, as this silicone system vinyl monomer Degree type $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{3Si}(\text{CH}_2)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2$, and $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, [Formula 1]



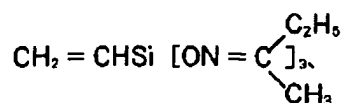
[Formula 2]



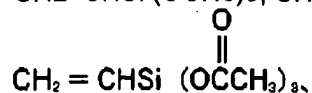
[Formula 3]



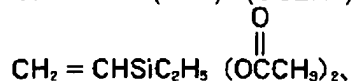
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3$ [(CH₃)-C₂H₅] 2, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ [(CH₃)-C₂H₅] 2, [Formula 4]



$\text{CH}_2 = \text{CHSi} (\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2 = \text{CHSi} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2 = \text{CHSiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$, [Formula 5]



$\text{CH}_2 = \text{CHSi} (\text{CH}_3)_2 (\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$, [Formula 6]



$\text{CH}_2 = \text{CHSiCH}_3 [(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5]$ The things shown by 2 or these partial hydrolysates are illustrated.

[0015] In addition, since there is also a possibility of crosslinking density being too high, and a polymer becoming weak, and gelling during a polymerization reaction when the copolymer with which it is obtained at 0.1 or less % of the weight does not show sufficient engine performance but exceeds 1.9 % of the weight, the component ratio in the copolymer of this silicone system vinyl monomer is good 0.1 - 1.9% of the weight of the range, and to consider as 0.5 - 1.5 % of the weight more preferably.

[0016] Next the vinyl system monomer as the aforementioned (3) component of the copolymer which constitutes the constituent of this invention It is the arbitration component added in order to adjust the reinforcement of the coat of this copolymer, a degree of hardness, the adhesion to a base material, resistance to contamination, etc. To this, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, i-butyl (meta) acrylate, Acrylate, such as 2-ethylhexyl (meta) acrylate, and methacrylate gamma-tris (trimethylsiloxy) silyl propyl (meta) acrylate, Silicon content acrylate, such as gamma-bis(trimethylsiloxy) methylsilylpropyl (meta) acrylate, Aromatic series system vinyl compounds, such as methacrylate, styrene, and vinyltoluene, The diester of partial saturation dicarboxylic acid, such as a maleic acid and a fumaric acid, and the monohydric alcohol of carbon numbers 1-18 What is necessary is just to make it these serve as a component ratio to 49 % of the weight into a copolymer, although vinyl ether, such as a maleic-acid anhydride, n-butyl vinyl ether, and cyclohexyl vinyl ether, beta-hydroxyethyl (meta) acrylate, etc. are illustrated.

[0017] The copolymer used as the major component of the constituent of this invention can be obtained by carrying out copolymerization of the monomer as the above-mentioned (1) - (3) component by well-known approaches, such as solution polymerization, using a radical reaction initiator. As this radical reaction initiator, azobisisobutyronitril, di-t-butyl peroxide, dibenzoyl peroxide, t-butyl par benzoate, methyl-ethyl-ketone peroxide, etc. are illustrated.

[0018] Since this reaction has many contents of fluorination acrylate, moreover, meta-xylene hexa FURORIDO, Fluorine system solvents, such as EFUTOPPU EFL-102 (a trade name, TOKEMU products company make), Or acetic ester, such as ethyl acetate and butyl acetate, a methyl ethyl ketone, Are good to carry out in organic solvents, such as ketones, such as methyl isobutyl ketone. Furthermore depending on the case, you may carry out in the partially aromatic solvent of low-grade monohydric alcohol, such as a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, and said solvent, or under existence of chain transfer agents, such as mercaptans.

[0019] Although the constituent of this invention is offered as an organic solvent solution of the copolymer usually described above, it may add a curing catalyst like tin compounds, such as titanium compounds, such as tetrabutoxytitanium, a dibutyl tin JIRAU rate, and dioctyl tin diacetate, to this.

[0020] The copolymer of this invention is stuck easily and firmly with base materials, such as glass, fiber, paper, plastics, and a metal, and forms the hardening film. This hardening film shows the hydrofuge and oil repellency which was excellent from the fluorine atom being contained in a copolymer, and is non-adhesiveness. Therefore, the usefulness that it can be used as a release agent for fiber and the water and oil repelling for papers, antifouling coat material, the protective agent for outer walls, a releasing paper, and metal mold etc. is shown. In addition, in this application, this may be used as a coating agent clear as it is, or a pigment etc. may be added and used.

[0021]

[Example] Next, the example of this invention is explained. In addition, that it is with the "section" in an example shows the weight section.

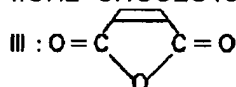
[0022] In the 4 Thu openings flask furnished with stirring equipment, an inert gas inlet, a reflux condenser, and a thermometer, with the meta-xylene hexa FURORIDO 235 section and the azobisisobutyronitril 0.5 section Any one sort or two sorts of the poly fluoro alkyl vinyl monomer which are expressed with each type of following A-F, Following (1) vinyltriethoxysilane (silane 1) or (2) trimethoxysilane (silane 2), Taught with the loadings corresponding to examples 1-7 and the examples 1-7 of a comparison as show either of the vinyl monomers which is expressed with each type of following I-IV as an arbitration component in Table 1, respectively, and it was made to react at 60-70 degrees C for 5 hours, carrying out aeration of the nitrogen gas, and, subsequently riped at temperature as it is for 15 hours.

[0023] (Poly fluoro alkyl vinyl monomer A-F)

A: CH₂=C CO₂CH₂CH₂C₈F₁₇ B: CH₂=CHCO₂CH₂CH₂C₈F₁₇ C: CH₂=C(CH₃) CO₂CH₂CH₂CF(CF₃) OCF₂CF(CF₃) OC₃F₇ D: CH₂=CHCO₂CH₂CH₂CF₂CF₂OCF₂CF(CF₃) (CF₃) OC₃F₇ E: CH₂=C(CH₃) CO₂CH₂CF₃ F: CH₂=CH₂CO₂CH₂CF₃ [0024] (Silanes 1 and 2)

(1) Vinyltriethoxysilane CH₂=CHSi(OC₂H₅)₃ (2) trimethoxysilane CH₂=C(CH₃) CO₂(CH₂)₃Si₃ (OCH₃) [0025] (Vinyl system monomer I-IV)

I: CH₂=CHCO₂C₁₈H₃₇ II: CH₂=C(CH₃) CO₂CH₃ -- [Formula 7]



IV: CH₂=CHCO₂CH₂CH₂OH [0026]

[Table 1]

例No.	ポリフルオロアルキル ビニル単量体						シラン		ビニル単量体				接触角 (度)			沸騰後の 硬化被膜 pH4,10
	A	B	C	D	E	F	1	2	I	II	III	IV	初期	pH4	pH10	
実施例	1	99					1						115	111	110	変化なし
	2	99						1					114	118	114	"
	3		80					1		19			107	105	103	"
	4		80					0.5		19.5			98	95	99	"
	5	50		48.5				1.5					111	111	112	"
	6			70				1	29				101	103	100	"
	7				99			1					108	118	110	"
比較例	1	100											100	-	-	脱落
	2	70							30				105	-	-	"
	3				70				30				100	-	-	"
	4	50				45					5		106	-	-	"
	5	50							50				83	-	-	"
	6	70										30	89	-	-	"
	7					50	50						77	-	-	"

[0027] Next, after having diluted this mother liquor so that it might become 1% of solid parts by meta-xylene hexa FURORIDO, and applying this to the glass plate as a base material, heat treatment was performed for 30 minutes at 150 degrees C. Next, this glass plate is boiled in the standard buffer solution of pH4 and pH10 for 2 hours, and it is made to dry at 150 degrees C after rinsing for 30 minutes. Next, the contact angle over pure water was measured about the glass plate of boiling test before and the back. The result was shown in Table 1.

[0028] Although each example hardly changed a contact angle also after boiling in the inside of the standard

buffer solution of pH4 and pH10 but there was no change also in a hardening coat as shown in Table 1, as for each example of a comparison, the hardening coat fell out. Thus, the predominance of an example has been checked.

[0029]

[Effect of the Invention] As explained above, the fluorine-containing copolymer of this invention forms the coating film with the adhesion which was excellent to various base materials with installation of a hydrolysis nature machine content silicone system vinyl monomer, without checking the outstanding surface characteristic with endurance. Therefore, it is useful as various industrial ingredients, such as various water-repellent ** oil repellent agents, a release agent, a processing agent for artificial soil, and an outer wall protective agent of a building.

[Translation done.]

NOTICES

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fluorine-containing copolymer which consists of following monomer mixture.

(1) The silicone system vinyl monomer (3) aforementioned (1) component of the 0 - 49.0 weight section which contains the radical which was combined with at least one silicon atom, and which can be hydrolyzed in the molecule of poly fluoro alkyl vinyl monomer (2) 0.1 of the 50.0 - 99.9 weight section - the 1.9 weight sections, and a copolymerizable vinyl system monomer [claim 2] The fluorine-containing copolymer according to claim 1 said whose poly fluoro alkyl vinyl monomer is fluoro alkyl group content acrylic ester or methacrylic ester.

[Translation done.]